

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-180476

(43)Date of publication of application : 06.08.1991

(51)Int.Cl.

C23C 18/20

C23C 18/26

G11B 7/26

(21)Application number : 01-319804

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 08.12.1989

(72)Inventor : YUBI HIROSHI
TSUCHIYA MASAO

(54) ELECTROLESS NICKEL PLATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the adsorption of an Sn-Pd activator on a substrate and to perform uniform electroless nickel plating on the substrate by previously adsorbing a quat. ammonium type surfactant on the surface of the substrate with a formed positive type photoresist layer having a prescribed pattern.

CONSTITUTION: A positive type photoresist layer having a prescribed pattern is formed on the surface of a substrate and at least one kind of surfactant selected among quat. ammonium type, betaine type, amine oxide type, aminocarboxylate type and polyoxyethylene alkylamine type is adsorbed on the surface of the substrate by dipping in an aq. soln. contg. about 0.001-2% of the surfactant. The surface of the substrate can be activated with an Sn-Pd activator and uniform electroless nickel plating is performed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (1/15/87)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-180476

⑬ Int. Cl.⁵

C 23 C 18/20
18/26
G 11 B 7/26

識別記号

庁内整理番号

6686-4K
6686-4K
8120-5D

⑭ 公開 平成3年(1991)8月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 無電解ニッケルめっき方法

⑯ 特 願 平1-319804

⑰ 出 願 平1(1989)12月8日

⑱ 発 明 者 由 尾 啓 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑲ 発 明 者 土 谷 雅 夫 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑳ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
㉑ 代 理 人 弁理士 小 池 晃 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

無電解ニッケルめっき方法

2. 特許請求の範囲

予め所定のパターンを有するポジ型フォトレジスト層が形成されてなる基体の表面に、第4級アンモニウム系、ベタイン系、アミノオキサイド系、アミンカルボン酸塩系、およびポリオキシエチレンアルキルアミン系から選ばれる少なくとも1種類の界面活性剤を吸着させた後、銅-パラジウム系活性剤による活性化処理を経て前記基体を無電解ニッケルめっき浴に浸漬することを特徴とする無電解ニッケルめっき方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、無電解ニッケルめっき方法に関し、特に所定のパターンを有するポジ型フォトレジ

スト層が形成されてなる基体に対して無電解ニッケルめっきを施す方法に関する。

(発明の概要)

本発明は、予め所定のパターンを有するポジ型フォトレジスト層が形成されてなる基体の表面を、第4級アンモニウム系、ベタイン系、アミンカルボン酸塩系、アミンアセテート系、およびポリオキシエチレンアルキルアミン系から選ばれる少なくとも1種類の界面活性剤を吸着させることにより、上記ポジ型フォトレジスト層表面への銅-パラジウム系活性剤の触媒の吸着を可能とし、かかる基体表面の無電解ニッケルめっきを可能とするものである。

(従来技術)

無電解めっき法は、陰極表面における金属の電気化学的な還元反応を行う電解めっきと異なり、溶液中に含まれている還元剤によって金属イオンを還元することにより、被めっき体の表面に自己

触媒的に金属（もしくは合金）を析出させるめっき法である。無電解めっき法は、①適当な触媒を吸着させることにより被導電体の表面にも金属を析出させることができる、②めっき液に接触する部分であれば、いかなる形状の被めっき体の表面にも均一の厚さに金属が析出する、③欠陥が少なく硬度の高いめっき被膜が得られる、④装置や設備が簡単である、等の優れた長を有しており、プリント回路における回路パターンの形成やスルーホールめっき、ハードディスク用アルミニウム系基板上における非磁性下地膜の形成、コンピュータ筐体等の電磁波シールド等をはじめ、多くの技術分野に適用されている。

光ディスクを製造するための原盤（スタンパー）作成も、かかる適用分野のひとつである。光ディスクの一般的な原盤作成工程においては、まず研磨したガラス板等からなる基板の上にフォトリソを塗布し、レーザー光の選択露光および現像により信号ビットやガイド溝等の所定のパターンを有するフォトリソ膜を形成し、導体化処理、

電鍍を経てメタルマスターを作成している。近年では、このメタルマスターを直接に射出成形機にセットし、スタンパーとして使用することが行われている。無電解めっき法は上記導体化処理に適用されており、非導電性であるフォトリソ膜の表面に金属被膜を形成することによりこれを導体化し、電鍍を可能としている。ここで、上記導体化処理の方法としては、他に真空蒸着法やスパッタリング法等も考えられるが、これらの方法は特殊な設備を要するためにコスト高を招くこと、生産性に劣ること、予めフォトリソ膜を乾燥させるために高度な乾燥技術を要すること等の問題を有している。これに対し、無電解めっき法によれば、安価な設備により欠陥の少ない金属被膜の形成が可能であり、被めっき体を予め乾燥させておく必要もないので、信頼性、経済性、生産性等の観点から極めて実用性が高い。

無電解めっき法により析出され得る金属としては幾つかの種類が知られているが、上述のような光ディスクの原盤作成工程における導体化処理の

目的に適用されるものとしては銀、銅、およびニッケルが考えられる。このうち、銀および銅は還元され易いので無電解めっきの前処理が比較的容易である反面、形成される金属被膜の硬度が不足するので、これを表面に有するメタルマスターを直接にスタンパーとして使用しようとする上記金属被膜のパターンが射出圧力により変形する虞れがある。このようなスタンパーを使用して光ディスクを製造すると、ビットの変形等が生じ、再生信号のC/N比を劣化させる原因となる。したがって、上述の目的には、欠陥が少なく硬度の高い金属被膜が得られるニッケルが最も適していると言える。

ところで、一般に無電解めっきによりニッケル被膜を形成するためには、その前処理として被めっき体の表面に金属触媒を保持させておき（活性化処理）、これを媒としてニッケルを析出させることが行われる。上記金属触媒としては、パラジウムのコロイドを吸着させるのが一般的である。従来、パラジウムのコロイドを吸着させる方法と

しては、被めっき体を塩化第一銅に浸漬して銅イオンを吸着させた後、塩化パラジウム溶液に浸漬することによりパラジウムイオンを還元しコロイド状に析出させる方法が広く採用されてきた。しかし、この方法では処理中に塩化第一銅が空気酸化により塩化第二銅に変化し、水洗時にコロイド状沈着物が発生され易い。このコロイド状沈物は目視できる程度の大きさにまで成長するため、特に微細なパターンの形成を必要とする上述のような光ディスクの原盤作成工程へ適用した場合には、製造される光ディスクの欠陥の原因となり、好ましくない。したがって、これに代わる活性化処理の方法が望まれている。

（発明が解決しようとする課題）

一方、一般の無電解ニッケルめっきの分野においては、上述のようなコロイド状沈物の形成を防止するために、近年、銅イオンとパラジウムイオンの両者を含む、いわゆるキタリストと呼ばれる銅-パラジウム系活性剤を使用することが多

くなっている。このキャタリスト中では、パラジウムは銅イオンの保護コロイドに被覆された状態で存在するものと考えられている。

しかしながら、光ディスクの原盤作成工程における導体化処理を目的としてニッケルの無電解めっきを行う場合、上述のようなキャタリストを使用して被めっき体の表面に貴金属触媒を吸着させようとしても、ポジ型フォトレジスト層がキャタリストを弾いてしまい、無電解めっきを施すことができないという問題がある。

そこで本発明は、ポジ型フォトレジスト層を有する基体に対してもキャタリストによる活性化処理を良好に行い、無電解ニッケルめっきを可能とする方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上述の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、ポジ型フォトレジスト層の表面に特定の分子構造を有する界面活性剤を吸着させておくことにより、該ポジ型フォトレジスト層

のものであり、本発明では各種の市販品を適用することができる。このポジ型フォトレジスト材料は、常法にしたがってガラス等の基板上に塗布され、選択露光および現像を経て所定のパターンを有するポジ型フォトレジスト層となる。

このポジ型フォトレジスト層は、このままでは活性化処理に使用される銅-パラジウム系活性剤を弾くので、本発明ではこの表面に界面活性剤を吸着させる。この界面活性剤としては、第4級アンモニウム系、ペタイン系、アミノオキサイド系、アミンカルボン酸塩系、およびポリオキシエチレンアルキルアミン系から選ばれる化合物が使用され、1種類の化合物を単独で使用しても、あるいは数種類の化合物を混合して使用しても良い。使用時には、上記界面活性剤を0.001～2%程度の濃度で含有する水溶液を調製し、該水溶液中に被めっき体を浸漬する。上記の濃度範囲よりも界面活性剤が少ない場合には、銅-パラジウム系活性剤の均一な吸着を可能とさせる程の表面改質効果を得ることができず、また多すぎても界面活性剤

の表面にも銅-パラジウム系活性剤による活性化処理を良好に行うことができ、無電解ニッケルめっきが可能となることを見出した。

本発明にかかる無電解ニッケルめっき方法はかかる知見にもとづいて提案されるものであり、予め所定のパターンを有するポジ型フォトレジスト層が形成されてなる基体の表面に、第4級アンモニウム系、ペタイン系、アミノオキサイド系、アミンカルボン酸塩系、およびポリオキシエチレンアルキルアミン系から選ばれる少なくとも1種類の界面活性剤を吸着させた後、銅-パラジウム系活性剤による活性化処理を経て前記基体を無電解ニッケルめっき浴に浸漬することを特徴とするものである。

まず、上記ポジ型フォトレジスト層は、たとえばポジ型フォトレジスト材料の代表例であるナフトキノンジアジド系フォトレジストにより形成されるものである。上記ナフトキノンジアジド系フォトレジストは、フェノール系樹脂と光分解性化合物であるナフトキノンジアジドとを主成分とす

がミセル化を起こす等して所望の効果が得られなくなる。浸漬時間および上記水溶液の液温等は、特に限定されるものではなく、適宜設定すれば良い。

界面活性剤を含む水溶液中に浸漬した後の被めっき体には、水洗により過剰な界面活性剤が除去された後、常法にしたがって銅-パラジウム系活性剤による活性化処理を経て無電解ニッケルめっきが施される。上記銅-パラジウム系活性剤や無電解ニッケルめっき浴の組成は特に限定されるものではなく、一般に適用されている組成を有するものの他、各種の市販品が使用可能である。

(作用)

本発明において使用される界面活性剤は、いずれも分子内の第4級窒素原子上、アミノ窒素原子上、もしくは酸素原子に配位結合している窒素原子上に陽電荷を有する界面活性剤である。これらは、繊維、金属、ガラス、プラスチック、鉱物等の一般に表面陰電荷を有する物質の表面に、窒素

原子もしくは窒素原子の近傍部に向けて強く吸着される性質を有している。したがって、かかる界面活性剤は本発明において被めっき体となる基体、すなわち予め所定のパターンを有するポジ型フォトリソ層が形成された基体上にも良好に吸着される。

このように界面活性剤が吸着された基体の表面は、錫-パラジウム系活性剤に対する親和性が高められた状態となり、錫イオンの保護コロイドに被覆されたパラジウムを保持することができるようになる。このことにより、最終的に上記保護コロイドが酸もしくはアルカリにより除去されても、パラジウムが安定に基体上に保持され、適当な還元剤の存在下でこれを核としたニッケルの析出が可能となる。

〔実施例〕

以下、本発明の好適な実施例について実験結果にもとづいて説明する。

まず、以下の各実施例において使用した界面活

実施例1

本実施例は、本発明を光ディスク製造用のスタンパーの作成に適用するにあたり、ポジ型フォトリソ材料としてヘキスト社製、商品名AZ-1350を使用した場合の各界面活性剤の効果を検討したものである。

まず、研磨した36cm径のディスク状のガラス基板上に、ポジ型フォトリソ（ヘキスト社製、商品名AZ-1350）を塗布し、これを乾燥させた後、選択露光および現像により所定のパターンを有するポジ型フォトリソ層を形成した。

次に、この基体を前述の第1表に示す各界面活性剤の0.25%水溶液に30秒間浸漬した後、流水洗浄を行って過剰な界面活性剤分子を除去した。この処理により、基体表面は均一に界面活性剤の分子が吸着された状態となった。

次に、上記の基体を濃厚溶液状の錫-パラジウム系活性剤（シブレー社製、商品名キャタリスト9F）1部を濃塩酸1部と純水5部により希釈した混合液中に1分間浸漬し、流水洗浄を行った。

性剤の名称および構造式を第1表に示す。

第1表

界面活性剤の名称	構造式
ラウリルオキシエチレンアミン	$C_{12}H_{25}(CH_2)_2N^+ \cdot Cl^-$
ジステアロイルジメチルアミン	$(C_{18}H_{37})_2(CH_2)_2N^+ \cdot Cl^-$
ラウリルベンゾイルジメチルアミン	$C_{12}H_{25}(C_6H_5CH_2)(CH_2)_2N^+ \cdot Cl^-$
ラウリルベタイン	$C_{12}H_{25}(CH_2)_2N^+(CH_2COO^-)$
ラウリルジメチルアミン	$C_{12}H_{25}(CH_2)_2N \rightarrow O$
ステアロイルアミン	$C_{18}H_{37}NH_2 \cdot CH_2COOH$
6-オキソヘプタリンアミン	$CH_2CH_2O \cdot (CH_2CH_2O)_5C_6H_{13}NH_2$

なお、第1表中のポリオキシエチレンアルキルアミンは一般式で示されているが、通常mは5～20の整数、nは12～18の整数に選ばれる。以下の実験ではm=5、n=12のポリオキシエチレンラウリルアミンを使用した。

さらに、上記錫イオンの保護コロイドを除去してパラジウムのみを基体表面に吸着させるために、酸促進剤（シブレー社製、商品名アクセレータ19）1部を純水5部で希釈した混合液中に1分間浸漬し、流水洗浄を行った。ここで、上記錫-パラジウム系活性剤はポジ型フォトリソ層に弾かれることなく、基体表面に均一に付着し、続く酸促進剤処理により均一にパラジウムを吸着させた状態となった。

かかる基体を、無電解ニッケルめっき液（シブレー社製、商品名ニボジット468）を満たしためっき浴中（浴温35～40℃）に1分間浸漬した。これにより、ポジ型フォトリソ層の表面も含めて基体表面には厚さ0.3～0.4mmのニッケル被膜が均一に析出した。上記ニッケル被膜は、その後の電鍍工程においても剝離することはなかった。

なお、上述の工程において、界面活性剤の水溶液の濃度を0.025%もしくは0.0025%としても同様の効果が認められ、いずれの場合にも均一なニッケル被膜を析出させることができた。

さらに、無電解ニッケルめっき液の種類による影響を調べるため、さらに5種類の市販の無電解ニッケルめっき液と、本発明者らが調製した無電解ニッケルめっき液を使用して、同様の実験を行った。

ここで使用した市販品は、シブレー社製、商品名ニクロイ22；シブレー社製、ニボジット68；ユーザイト社製、商品名エニレックス；カニング社製、商品名ナイフォス3000；日本カニゼン社製、商品名シューマー-S680である。

また、本発明者らが調製した無電解ニッケルめっき液（pH=7.5）の組成は以下のとおりである。

還元ニッケル	20	g/l
次亜リン酸ナトリウム	15	g/l
グリシン	20	g/l
コハク酸ナトリウム	25	g/l

これらの無電解ニッケルめっき液を使用して浴温35℃で無電解ニッケルめっきを行ったところ、

図するものと考えられる。すなわち、上記KMP R820はノボラック樹脂に感光基であるナフトキノンジアジドを付加させた化合物であるのに対し、前述のAZ-1350およびOPPR-77はノボラック樹脂とナフトキノンジアジドとの混合物である点が異なっており、これがポジ型フォトレジスト層の表面物性に反映して界面活性剤に対する親和性を变化させたものと考えられる。

比較例

いかなる界面活性剤も使用せずに、上述の実施例1もしくは実施例2と同様の実験を行ったが、ガラス基板の露出部にはニッケル被膜が形成されたものの、AZ-1350もしくはOPPR-77からなるポジ型フォトレジスト層の表面には全くニッケル被膜が形成されなかった。

さらに、第一パラジウム系活性剤（シブレー社製、商品名キャタリスト9F）の濃度を実施例1の2倍および3倍とした場合、過塩酸の濃度を実施例1の2倍とした場合、および無電解ニッケル

いずれの場合にも均一なニッケル被膜（正確には、還元剤中のリン等を含有するニッケル被膜）が形成され、めっき液の種類による影響は特に現れないことがわかった。

実施例2

ポジ型フォトレジスト材料として東京応化社製、商品名OPPR-77を使用した他は、上述の実施例1と同様に実験を行った。いずれの場合にも、良好なニッケル被膜が得られた。

実施例3

ポジ型フォトレジスト材料としてコダック社製、KMP R820を使用し、界面活性剤としてポリオキシメチレンラウリルアミンを0.2%濃度で使用した他は、上述の実施例1と同様に実験を行ったところ、良好なニッケル被膜が得られた。

しかしながら、第1表に示す他の5種類の界面活性剤では所望の効果が得られなかった。これは、ポジ型フォトレジスト材料の分子構造の差異に起

めっき液（シブレー社製、商品名ニボジット468）の濃度を実施例1の2倍とした場合についてそれぞれ同様の実験を行ったが、いずれの場合にもポジ型フォトレジスト層の表面にはニッケル被膜が全く形成されなかった。

したがって、上述のようなポジ型フォトレジスト層を有する基体の表面に均一な無電解ニッケルめっきを行うためには、界面活性剤による処理が必須であることが明らかである。

なお、以上の各実施例および比較例においては、光ディスク製造用のスタンパーの作成を前提とした説明を行ったが、本発明はこれに限定されるものではなく、ポジ型フォトレジスト層上に無電解ニッケルめっきを施す方法として広く適用され得るものである。

〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように、本発明の無電解ニッケルめっき方法を適用すれば、予め所定のパターンに形成されたポジ型フォトレジスト層

を有する基体上に均一な無電解ニッケルめっきを施すことができる。しかも、本発明は安価な設備にて生産性良く、高い信頼性をもって実施することが可能である。

本発明をたとえば光ディスク製造用のスタンパーの作成に適用すれば、信号ビット等の微細なパターンを忠実に反映したパターンを有する信頼性の高いスタンパーを、経済的に作成することができる。

特 許 出 願 人	ソニー株式会社
代理人 弁理士	小 池 晃
同	田 村 榮 一
同	佐 藤 勝